©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gehaltsbestimmung reiner wässeriger Glycerinlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten.

Von **F. Strohmer,**
Assistent der k. k. landw.-chem. Versuchsstation in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1883.)

Ist die Aufgabe gestellt, den Gehalt einer wässerigen Glycerinlösung zu bestimmen, so kann man sich der Thatsache bedienen, dass das Brechungsvermögen einer solchen Lösung mit der zunehmenden Menge des vorhandenen Glycerins wächst. Wenn dieser Umstand noch nicht benützt wurde, so hat dies gewiss nur darin seinen Grund, dass die Bestimmung des Brechungsexponenten bisher zu den zeitraubendsten und subtilsten physikalischen Untersuchungen gehörte. In neuerer Zeit hat nun C. Abbe[1] auf das Princip der Totalreflexion eine Methode basirt und Apparate construirt, mit welchen das Brechungsvermögen von flüssigen Körpern äusserst genau und in kürzester Zeit ermittelt werden kann, so dass die gestellte Aufgabe zu einer der leicht lösbarsten gemacht worden ist. Ich habe mich des von ihm construirten sogenannten grossen Refractometers[2] bedient, um die Brechungsexponenten unzweifelhaft reiner Glycerinlösungen von genau bestimmtem specifischen Gewichte zu ermitteln.

Da sich von den besten Sorten reinsten Glycerins des Handels bei genauer Untersuchung nur zwei Proben als ganz chemisch rein erwiesen, wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen ausser diesen beiden krystallisirtes Glycerin, wovon ich ein grösseres Quantum dem Herrn F. A. Sarg's Sohn & Co. in Wien verdanke, verwendet. Dasselbe wurde unter einer Glocke über Schwefelsäure zum Theil zerfliessen gelassen, der flüssige Theil

---

[1] Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper. Jena 1874.

[2] Ibid. p. 46 (Drittes Verfahren) und Tafel I, Figur 7.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

vom festen abgetrennt, und nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation der zurückgebliebene Krystallkuchen im Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure für die Versuche aufbewahrt; derselbe zerfloss bei der höheren Temperatur, wie selbstverständlich zu einem dicken Syrup, der vollkommen frei von Fettsäuren und Mineralstoffen war.

Beim Verbrennen von 0·2045 Gr. wurden erhalten 0·2928 Gr. CO_2 und 0·1622 Gr. H_2O daher

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5(OH)_3$
C =	39·05%	39·13%
H =	8·81	8·70

Es spricht also auch das Ergebniss der Elementaranalyse für die Reinheit des verwendeten Präparates und namentlich dafür, dass dasselbe frei von Wasser war.

Die specifischen Gewichte wurden piknometrisch bei 17·5° C. bestimmt und zwar einmal mit einem Instrumente nach Sprengel[1] und einmal mit einem solchen nach der Regnault'schen Form. Der Wasserinhalt beider Instrumente war durch zahlreiche Vorversuche auf das genaueste ermittelt worden und beziehen sich die specifischen Gewichte auf Wasser von 17·5° C. Ebenso wie diese sind die unten angegebenen Brechungsexponenten die Mittel mehrerer getrennter Einstellungen an zwei Refractometern der Firma Schmidt & Haensch in Berlin, welche Instrumente vorher auf ihre Richtigkeit mit reinem Wasser und verschiedenen Ölen von bekanntem Brechungsvermögen geprüft worden waren.

Da die Brechungsexponenten bei mittlerer Temperatur, also ebenfalls bei 17·5° C. bestimmt werden sollten, so wurde vorher der Einfluss der Lufttemperatur auf die Beobachtung nach der Abbe'schen Methode studirt. Eine Glycerinlösung, welche, auf 17·5° C. gebracht, bei einer Lufttemperatur von 18·2° C. den Brechungsexponenten $N_{(D)} = 1·8810$ zeigte, wurde zu diesem Zwecke im verschlossenen Gefässe abgekühlt, respective erwärmt,

[1] Pogg. Annal. 150, p. 459.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und bei gleich bleibender Lufttemperatur der Brechungsexponent abermals bestimmt und nachstehende Resultate erhalten:

	Temperatur der Glycerinlösung.	Brechnungs-exponent $n_{(D)}$.
Temperatur der Luft 18·2° C.	+ 0° C.	1·3805
	+10°	1·3810
	+15°	1·3810
	+17·5°	1·3810
	+20°	1·3810
	+30°	1·3810
	+35°	1·3815

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass, trotz der grossen Temperaturschwankungen cer Lösung, die Änderungen im Brechungsexponenten gleich Null sind oder zum mindesten innerhalb der Beobachtungsfehler fallen, was nur darin seinen Grund haben kann, dass die zu prüfende Flüssigkeit in der geringen Quantität, wie sie bei der Abbe'schen Methode zur Verwendung kommt, sogleich die Temperatur des Instrumentes annimmt. Sollten nun die Brechungsexponenten für 17·5° C. gelten, so mussten auch die Beobachtungen zu einer Zeit und in einem Raume ausgeführt werden, wo die Lufttemperatur und mit dieser jene des Instrumentes nur wenig von der normalen abweicht, was bei vorliegender Untersuchung eingehalten wurde. Die gefundenen Brechungsexponenten für Glycerinlösungen verschiedenen specifischen Gewichtes sind in nachstehender Tabelle I enthalten.

Werden diese Werthe graphisch dargestellt, so erhält man eine Gerade oder es ist

$$n = a + b \, . \, \delta$$

Hat man nun eine Reihe solcher Gleichungen

$$n_1 = a + b\delta_1$$
$$n_2 = a = b\delta_2$$

$$n_g = a + b\delta_g$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle I.

Nr.	Spec. Gewicht bei 17·5° C.	Brechungsexponent $n_{(D)}$ bei 17·5° C.	Lufttemperatur ° C.
1	1·262	1·4725	17·2°
2	1·262	1·4725	
3	1·255	1·4675	
4	1·252	1·4665	
5	1·242	1·4605	
6	1·238	1·4580	
7	1·237	1·4580	
8	1·236	1·4575	
9	1·234	1·4560	
10	1·228	1·4535	
11	1·219	1·4480	
12	1·212	1·4440	
13	1·210	1·4420	
14	1·210	1·4420	
15	1·205	1·4400	
16	1·200	1·4370	17·8°
17	1·191	1·4325	
18	1·190	1·4320	
19	1·183	1·4280	
20	1·182	1·4275	
21	1·171	1·4215	
22	1·168	1·4195	
23	1·167	1·4190	18°
24	1·165	1·4180	
25	1·164	1·4170	
26	1·162	1·4160	
27	1·160	1·4150	17·4°
28	1·157	1·4130	
29	1·156	1·4125	
30	1·151	1·4105	
31	1·140	1·4050	
32	1·128	1·3980	
33	1·125	1·3965	
34	1·114	1·3905	17°
35	1·110	1·3890	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so findet man bekanntlich nach der Methode der kleinsten Quadrate die richtigsten Werthe für a und b wenn

$$ag + b[\delta] = [n]$$

$$a[\delta] + b[\delta\delta] = [n\delta] \text{ oder}$$

$$a = \frac{[n][\delta\delta] - [\delta][n\delta]}{[\delta\delta]g - [\delta]^2}$$

$$b = \frac{[n\delta]g - [n][\delta]}{[\delta\delta]g - [\delta]^2} \text{ wird.}$$

Aus Tabelle I ergibt sich nun:

$$[n] = 50 \cdot 1365,\ [\delta] = 41 \cdot 686,\ [\delta\delta] = 49 \cdot 711760,$$
$$[n\delta] = 59 \cdot 74938,\ g = 35[\delta]^2 = 1737 \cdot 72259,$$
$$[\delta\delta]g = 1739 \cdot 91160,\ [n\delta]g = 2091 \cdot 22830,$$
$$[n][\delta] = 2089 \cdot 990,\ [n][\delta\delta] = 2492 \cdot 37366$$
$$[\delta][n\delta] = 2490 \cdot 71264 \text{ mithin}$$
$$a = 0 \cdot 75875$$
$$b = 0 \cdot 56569 \text{ oder}$$
$$n_{(D)} = 0 \cdot 75875 + 0 \cdot 56569\ \delta.$$

Um aus den Brechungsexponenten einer Glycerinlösung auf den Gehalt zu schliessen, sollte aus dem specifischen Gewicht für die untersuchten Flüssigkeiten derselbe berechnet werden. Die Beziehungen zwischen Gehalt und specifischem Gewicht wässeriger Glycerinlösungen wurden schon von mehreren Forschern bearbeitet, die Resultate, die dieselben jedoch fanden, differiren, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht sehr bedeutend unter einander. Es fanden nämlich:

Procente Glycerin	Metz,	Fabian, Specifisches	Schweikert, Gewicht	Champion und Pellet.
	17·5° C.	17·5	?	15° C.
100	1·261	—	1·267	1·264
90	1·232	1·232	1·234	1·238
80	1·206	1·204	1·203	1·211
70	1·179	1·179	1 173	—
60	1·153	1·159	1·145	—
50	1 125	1·127	1·118	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Um der Berechnung richtige Zahlen zu Grunde zu legen, war es demnach nothwendig, diese Bestimmungen zu wiederholen; es wurden desshalb aus dem oben erwähnten chemisch reinen und wasserfreien Glycerin reine wässerige Lösungen von genau bestimmtem Gehalt unter den üblichen Vorsichtsmassregeln dargestellt und deren specifische Gewichte auf das genaueste ermittelt.

Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich:

Procente Glycerin	Spec. Gewicht bei 17·5° C.
100	1·262
90	1·236
80	1·210
70	1·182
60	1·151
50	1·128

Mittelst dieser Zahlen und der für den Brechungsexponenten gegebenen Formel wurde die Tabelle II berechnet.

Setzt man in der Formel

$$n_{(D)} = 0\cdot75875 + 0\cdot56569\,\delta,\ \delta = 1,$$

also die Dichte einer Glycerinlösung vom Gehalte Null, d. i. Wasser, so erhält man: $n_{(D)} = 1\cdot32444$, währenddem sich nach Rühlmann für Wasser von 17·5° C. $n_{(D)} = 1\cdot33313$ berechnet.

Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen ist darum keine ganz scharfe, da nur Glycerinlösungen von 100 bis circa 45 Procent Gehalt untersucht wurden, und zwar desshalb, weil zumeist nur concentrirtere Lösungen Behufs Prüfung den Chemikern vorgelegt werden. Will man den Brechungsexponenten durch die Concentration ausdrücken, so hat man da

$$C = \frac{100\,D}{D-1}\,\frac{(\delta-1)-Dk}{\delta} \text{ ist}$$

$$\delta = \frac{D(100+k)}{D(100-C)+C} \text{ und demnach}$$

$$n_{(D)} = 0\cdot75875 + \frac{0\cdot56569(100+k)\,D}{D(100-C)+C}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle II.

Gewichts-Procente Glycerin	Spec. Gewicht bei 17·5° C.	$n_{(D)}$ bei 17·5° C.	Gewichts-procente Glycerin	Spec. Gewicht bei 17·5° C.	$n_{(D)}$ bei 17·5° C.
100	1·262	1·4727	74	1·193	1·4336
99	1·259	1·4710	73	1·190	1·4319
98	1·257	1·4698	72	1·188	1·4308
97	1·254	1·4681	71	1·185	1·4291
96	1·252	1·4670	70	1·182	1·4274
95	1·249	1·4653	69	1·179	1·4257
94	1·246	1·4636	68	1·176	1·4240
93	1·244	1·4625	67	1·173	1·4223
92	1·241	1·4608	66	1·170	1·4206
91	1·239	1·4596	65	1·167	1·4189
90	1·236	1·4579	64	1·163	1·4167
89	1·233	1·4563	63	1·160	1·4150
88	1·231	1·4551	62	1·157	1·4133
87	1·228	1·4534	61	1·154	1·4116
86	1·226	1·4523	60	1·151	1·4099
85	1·223	1·4506	59	1·149	1·4087
84	1·220	1·4489	58	1·146	1·4070
83	1·218	1·4478	57	1·144	1·4059
82	1·215	1·4461	56	1·142	1·4048
81	1·213	1·4449	55	1·140	1·4036
80	1·210	1·4432	54	1·137	1·4019
79	1·207	1·4415	53	1·135	1·4008
78	1·204	1·4398	52	1·133	1·3997
77	1·202	1·4387	51	1·130	1·3980
76	1·199	1·4370	50	1·128	1·3969
75	1·196	1·4353			

C bedeutet hier den Procentgehalt der Lösung, D das specifische Gewicht des wasserfreien Glycerins d. i. $D = 1·262$ und k die Contraction. Dieselbe berechnet sich bei

90 Percent mit 0·507
80 „ „ 0·904
70 „ „ 1·018
60 „ 0·763
50 „ „ 1·091

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Neben den Brechungsexponenten sollte auch das Farbenzerstreuungsvermögen der reinen Glycerinlösungen bestimmt werden, es wäre das, da ja einem bestimmten Brechungsindex eine bestimmte Dispersion bei ein und derselben Lösung entspricht zugleich ein Kriterium für die Reinheit einer zu untersuchenden Lösung. Diese Untersuchungen mussten aber leider unterbleiben, da mir von Seite der Verfertiger des Instrumentes die zur Berechnung nothwendigen Zahlen über die Constanten des Doppelprismas und Compensatorprismas bis heute nicht zugekommen sind.